## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number:

2002-072443

(43)Date of publication of application: 12.03.2002

(51)Int.Cl.

G03F 1/08 C23C 14/00

C23C 14/06 C23C 14/34

H01L 21/027

(21)Application number: 2000-265315

(22)Date of filing:

(71)Applicant:

SHIN ETSU CHEM CO LTD

01.09.2000

(72)Inventor: KANEKO HIDEO

**INAZUKI SADAOMI** WATANABE MASATAKA OKAZAKI SATOSHI

#### (54) METHOD FOR PRODUCING BLANK FOR PHOTOMASK AND PHOTOMASK

#### (57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To suppress the generation of dust from a target, to obtain blanks for photomasks nearly free of the occurrence of defects and particles and to obtain a photomask.

SOLUTION: In a method for producing blanks for photomasks in which a target and transparent substrates subjected to film formation are disposed in a chamber in such a way that the substrates confront the target, a sputtering gas containing a reactive gas is fed into the chamber and reactive sputtering is carried out to form a phase shift film on each of the substrates, one or more targets comprising at least one selected from simple substances, alloys and compounds of metals and one or more targets comprising singlecrystalline silicone are disposed as the above target and the reactive sputtering is carried out while relatively moving the targets and the substrates.

### **LEGAL STATUS**

[Date of request for examination]

10.08.2006

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

#### (19) 日本国特許庁 (JP)

# (12) 公開特許公報(A)

(11)特許出願公開番号 特開2002-72443

(P2002-72443A)

(43)公開日 平成14年3月12日(2002.3.12)

(51) Int.Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I 7-73-1*(\$	<b>多考)</b>
G03F 1/08		G03F 1/08 A 2H0	9 5
C23C 14/00		C23C 14/00 B 4K0	2 9
14/06		14/06 E	
14/34		14/34 N	
H01L 21/02	•	H01L 21/30 502P	
110 1 2 2 23,42	•	審査請求 未請求 請求項の数6 OL (全	6 頁)
(21)出願番号	特顧2000-265315(P2000-265315)	(71) 出願人 000002060	
(,		信越化学工業株式会社	
(22)出顧日	平成12年9月1日(2000.9.1)	東京都千代田区大手町二丁目6番1	号
		(72)発明者 金子 英雄	
		新瀉県中頸城郡頸城村大字西福島28	<b>- 1</b>
		信越化学工業株式会社精密機能材料	研究所
		内	
		(72)発明者 稲月 判臣	
		新潟県中頚城郡頚城村大字西福島28	3-1
		<b>信越化学工業株式会社精密機能材料</b>	研究所
		内	
		(74)代理人 100079304	
		弁理士 小島 隆司 (外2名)	
		<b>最終</b>	質に絞く

## (54)【発明の名称】 フォトマスク用プランクス及びフォトマスクの製造方法

#### (57)【要約】

【解決手段】 ターゲットと、このターゲットと対向する位置に配設された成膜対象である透明基板とをチャンパ内に備え、このチャンパ内に反応性ガスを含むスパッタガスを供給して、反応性スパッタリングを行うことにより透明基板上に位相シフト膜を成膜するフォトマスク用ブランクスの製造方法において、上記ターゲットとして金属の単体、合金、金属化合物から選ばれる少なくとも1種のターゲットと、単結晶シリコンからなるターゲットを各々1個以上配設すると共に、該ターゲットと基板とを相対的に移動させながら反応性スパッタリングを行うことを特徴とするフォトマスク用ブランクスの製造方法。

【効果】 本発明によれば、ターゲットからの発塵が著しく減少し、欠陥やパーティクルが発生することが極めて少ないフォトマスク用ブランクス及びフォトマスクを得ることができる。

#### 【特許請求の範囲】

【請求項1】 ターゲットと、このターゲットと対向する位置に配設された成膜対象である透明基板とをチャンバ内に備え、このチャンバ内に反応性ガスを含むスパッタガスを供給して、反応性スパッタリングを行うことにより透明基板上に位相シフト膜を成膜するフォトマスク用ブランクスの製造方法において、上記ターゲットとして金属の単体、合金、金属化合物から選ばれる少なくとも1種のターゲットと、単結晶シリコンからなるターゲットを各々1個以上配設すると共に、該ターゲットと基 10板とを相対的に移動させながら反応性スパッタリングを行うことを特徴とするフォトマスク用ブランクスの製造方法。

【請求項2】 上記ターゲットとして、少なくとも1個のW、Mo、Ti、Ta、Zr、Hf、Nb、V、Co、Cr及びNiから選ばれる金属ターゲットと、少なくとも1個の単結晶シリコンターゲットを用いた請求項1記載のフォトマスク用ブランクスの製造方法。

【請求項3】 上記ターゲットとして、少なくとも1個のMSi(但し、MはW、Mo、Ti、Ta、Zr、H 20f、Nb、V、Co、Cr及びNiから選ばれる少なくとも1種の金属である)で表されるターゲットと、少なくとも1個の単結晶シリコンターゲットを用いた請求項1記載のフォトマスク用ブランクスの製造方法。

【請求項4】 上記MSiターゲットが、化学量論的に 安定な組成、又は化学量論的に安定な組成よりもシリコンの量が少ない組成である請求項3記載のフォトマスク 用ブランクスの製造方法。

【請求項5】 上記位相シフト膜が、酸素、窒素、炭素及びフッ素から選ばれるいずれか1種以上を含むMSi(但し、Mは上記と同じ意味である)を主成分とする請求項1乃至4のいずれか1項記載のフォトマスク用ブランクスの製造方法。

【請求項6】 請求項1乃至5のいずれか1項記載の方法により得られたフォトマスク用ブランクスをリソグラフィ法によりバターン形成することを特徴とするフォトマスクの製造方法。

#### 【発明の詳細な説明】

#### [0001]

【発明の属する技術分野】本発明は、フォトリソグラフィーに用いるフォトマスク用ブランクス及びフォトマスクの製造方法に関し、更に詳述すると、LSI、VLSI等の高密度半導体集積回路、CCD(電荷結合素子)、LCD(液晶表示素子)用のカラーフィルター及び磁気ヘッド等の微細加工に好適に用いられるフォトマスク用ブランクスの製造方法及びフォトマスクの製造方法に関する。

#### [0002]

【従来の技術及び発明が解決しようとする課題】 I C. LSI等の半導体集積回路をはじめとして、CCD(電 50

荷結合素子)、LCD(液晶表示素子)用のカラーフィルター、及び磁気ヘッド等の微細加工などの広範囲な用途を有するフォトマスクは、一般的には、石英基板等の透光性基板上にクロムを主成分とした遮光膜を所定のパターンで形成したものである。近年では半導体集積回路の高集積化などの市場要求に伴って回路パターンの微細化が進み、これに対して露光波長の短波長化を図ることにより対応してきた。

【0003】しかしながら、露光波長の短波長化は、解像度を改善する反面、焦点深度の減少を招き、パターン転写プロセスの安定性が低下し、製品の歩留まりに悪影響を及ぼすという問題があった。

【0004】このような問題に対し、より微細加工を行うために位相シフト膜と呼ばれる光の干渉を利用して、制御よく微細な形状に加工する方法が提案されている。例えば酸素が添加されたクロム膜やモリブデンシリサイドを位相シフト膜として用い、単独で用いるもの(特開平4-136854号公報)、遮光膜と位相シフト膜とを組み合わせて用いるもの(特公昭62-59296号公報)などが提案されている。

【0005】また、位相シフトマスクの一つとして、遮光される部分に僅かに光を通し、かつ透過部との光の位相を変化させる層(位相シフト膜)を設けたハーフトーン型位相シフトマスクと呼ばれるものが提案されている。

[0006] とのハーフトーン型位相シフトマスクとしては、例えばモリブデンシリサイド酸化物 (MoSiO)、モリブデンシリサイド酸化窒化物 (MoSiON) などからなる位相シフト膜を有するものが提案されている (特開平7-140635号公報)。

[0007] このようなハーフトーン型位相シフトマスクに限らず、フォトマスクを製造する場合、まず、ターゲットを用いたスパッタリングにより石英基板上に薄膜を形成したフォトマスク用ブランクスを作成する。例えば、モリブデンシリサイド酸化物からなるフォトマスク用ブランクスを製造する際には、モリブデンシリサイドのターゲットを用い、石英基板が置かれたチャンバ内にアルゴンガスと酸素ガスとの混合ガスを供給しながら反応性スパッタリングを行うことにより、石英基板上にモリブデンシリサイド酸化物の薄膜(位相シフト膜)が形成される。

【0008】との場合、モリブデンシリサイドのターゲットは、上記のようにフォトマスク用ブランクスを製造する場合だけでなく、IC、LS 【等の半導体集積回路を作製する場合のスパッタリングターゲットとしても使用されているが、とのようなモリブデンシリサイドのターゲットは、モリブデンシリサイドとシリコンを加熱処理し、化合させた後、粉砕し、更にこれをプレス成形することにより製造されている。

【0009】しかしながら、金属とシリコン粉末とを焼

30

3

結させた焼結体からなる金属シリサイドターゲットを用いて成膜を行うと発塵が多くなり、このため、成膜中に 塵等が基板又は薄膜上に付着してパーティクルや欠陥が 生じてしまうという問題がある。特に、金属シリサイド ターゲットにおいて化学量論比よりSiを多くした場合、Si粒子が多くなるため、更に発塵し易くなってしまうという問題がある。

【0010】本発明は、上記問題点に鑑みなされたもので、パーティクルや欠陥の発生が著しく少ないフォトマスク用ブランクス及びフォトマスクを得ることができる 10フォトマスク用ブランクスの製造方法及びフォトマスクの製造方法を提供することを目的とする。

#### [0011]

【課題を解決するための手段及び発明の実施の形態】本 発明者は、上記目的を達成するため鋭意検討を重ねた結 果、ターゲットと、このターゲットと対向する位置に配 設された成膜対象である透明基板とをチャンバ内に備 え、このチャンバ内に反応性ガスを含むスパッタガスを 供給して、反応性スパッタリングを行うことにより透明 基板上に位相シフト膜を成膜するフォトマスク用ブラン クスの製造方法において、上記ターゲットとして金属の 単体、合金、金属化合物から選ばれる少なくとも 1 種の ターゲットと、単結晶シリコンからなるターゲットを各 々 1 個以上配設すると共に、これらターゲットと基板と を相対的に移動させながら反応性スパッタリングを行う ことにより、ターゲット自体からの発塵を極めて少なく することができ、位相シフト膜中に欠陥、パーティクル の発生が著しく少ない髙品質なフォトマスク用ブランク ス及びフォトマスクが得られることを見出し、本発明を なすに至った。

【0012】即ち、本発明は、下記のフォトマスク用ブランクス及びフォトマスクの製造方法を提供する。

請求項1:ターゲットと、このターゲットと対向する位置に配設された成膜対象である透明基板とをチャンパ内に備え、このチャンパ内に反応性ガスを含むスパッタガスを供給して、反応性スパッタリングを行うことにより透明基板上に位相シフト膜を成膜するフォトマスク用ブランクスの製造方法において、上記ターゲットとして金属の単体、合金、金属化合物から選ばれる少なくとも1種のターゲットと、単結晶シリコンからなるターゲットを各々1個以上配設すると共に、該ターゲットと基板を相対的に移動させながら反応性スパッタリングを行うことを特徴とするフォトマスク用ブランクスの製造方法。

請求項2:上記ターゲットとして、少なくとも1個のW、Mo、Ti、Ta、Zr、Hf、Nb、V、Co、Cr及びNiから選ばれる金属ターゲットと、少なくとも1個の単結晶シリコンターゲットを用いた請求項1記載のフォトマスク用ブランクスの製造方法。

請求項3:上記ターゲットとして、少なくとも1個のM 50 ゲットは、室温で圧延し、所望の形に切断して得られ

Si(但し、MはW、Mo、Ti、Ta、Zr、Hf、Nb、V、Co、Cr及びNiから選ばれる少なくとも、1種の金属である)で表されるターゲットと、少なくとも1個の単結晶シリコンターゲットを用いた請求項1記載のフォトマスク用ブランクスの製造方法。

請求項4:上記MSiターゲットが、化学量論的に安定な組成、又は化学量論的に安定な組成よりもシリコンの量が少ない組成である請求項3記載のフォトマスク用ブランクスの製造方法。

請求項5:上記位相シフト膜が、酸素、窒素、炭素及びフッ素から選ばれるいずれか1種以上を含むMSi(但し、Mは上記と同じ意味である)を主成分とする請求項1乃至4のいずれか1項記載のフォトマスク用ブランクスの製造方法。

請求項6:請求項1乃至5のいずれか1項記載の方法により得られたフォトマスク用ブランクスをリソグラフィ法によりパターン形成することを特徴とするフォトマスクの製造方法。

【0013】本発明によれば、反応性スパッタ法によりフォトマスク用ブランクス及びフォトマスクを製造する方法において、金属の単体、合金、金属化合物から選ばれる少なくとも1種のターゲットと、単結晶シリコンからなるターゲットを各々1個以上用いると共に、これらターゲットと基板とを相対的に移動させながら反応性スパッタリングを行うことにより、従来の金属シリサイドのターゲット、特に化学量論比よりもSiが多いターゲットを用いた場合に比べてターゲットからの発塵を減少させることができ、この発塵が基板又は薄膜上に付着って欠陥、パーティクルの発生が著しく少なく、従ってパターン欠陥の少ない高品質なフォトマスク用ブランクス及びフォトマスクが得られ、更なる半導体集積回路の微細化、高集積化に十分対応することができるものである。

【0014】以下、本発明について更に詳しく説明する。本発明のフォトマスク用ブランクスの製造方法は、ターゲットと、このターゲットと対向する位置に配設された成膜対象である透明基板とをチャンバ内に備え、このチャンバ内に反応性ガスを含むスパッタガスを供給して、反応性スパッタリングを行うことにより透明基板上に位相シフト膜を成膜するフォトマスク用ブランクスの製造方法において、上記ターゲットとして金属の単体、合金、金属化合物から選ばれる少なくとも1種のターゲットと、単結晶シリコンからなるターゲットを各々1個以上配設すると共に、これらターゲットと基板とを相対的に移動させながら反応性スパッタリングを行うものである。

【0015】上記金属の単体としては、W、Mo、Ti、Ta、Zr、Hf、Nb、V、Co、Cr及びNiから選ばれる金属の単体が挙げられる。このようなターゲットは、客温で圧延し、所望の形に切断して得られ

る。なお、Hf、W、Moのような高融点材料は高温で 圧延することにより得ることもできる。

【0016】金属化合物又は合金としては、W、Mo、 Ti、Ta、Zr、Hf、Nb、V、Co、Cr及びN iから選ばれる少なくとも1種を含む合金、これら金属 と酸素、窒素、炭素、フッ素、ケイ素等との金属化合物 が挙げられる。

【0017】また、単結晶シリコンは、その抵抗率が低 い方が異常放電が少ないことから好ましく、抵抗率は 0. 1Ω c m以下、特に0.05Ω c m以下であること 10 が好ましい。

【0018】更に、ターゲットとしては、少なくとも1 個のMSi(但し、MはW、Mo、Ti、Ta、Zr、 Hf、Nb、V、Co、Cr及びNiから選ばれる少な くとも1種の金属である。)で表されるターゲットと、 少なくとも1個の単結晶シリコンターゲットを用いると とができる。この場合、MSiターゲットが、化学量論 的に安定な組成、又は化学量論的に安定な組成よりもシ リコンの量が少ない組成であることが好ましい。例えば MがMoの場合には、化学量論比であるMoSi,ター ゲットと、単結晶シリコンターゲットとを用いることが できる。これにより、発塵の多い化学量論比よりSiを 多く含むMoSi、、、ターゲットなどを用いることな く、実質的に化学量論比よりSiを多く含む発塵の少な いターゲットが得られる。

【0019】ターゲットとしては、例えば円板状、正方 形板状、長方形板状、円筒状等の種々の形状のターゲッ トを用いることができるが、特に円板状のターゲットが 好ましい。なお、円板状ターゲットの直径は通常50m m~400mm程度、厚みは3mm~20mm程度であ 30 る。

【0020】なお、成膜に用いる基板としては、特に制 限されず、例えば透明な石英基板、アルミノシリケート ガラス、フッ化カルシウム、フッ化マグネシウムが好ま

【0021】本発明の製造方法は、金属の単体、合金、 金属化合物から選ばれる少なくとも 1 種のターゲット と、単結晶シリコンからなるターゲットを各々1個以上 用い、これらターゲットと基板とを相対的に移動させな がら反応性スパッタリングを行うものである。

【0022】本発明において、ターゲットと基板とを相 対的に移動させるということは、基板に対してターゲッ トを移動させてもよく、ターゲットに対して基板を移動 させてもよく、又はターゲット及び基板の両方を移動さ せてもよく、要するに、基板位置とターゲット位置とが 異なる位置となるように何らかの方法で移動させること をいう。

【0023】具体的には、図1に示したようなスパッタ 装置を用いて反応性スパッタリングを行うことができ る。との図1のスパッタ装置は、回転可能な円盤状ター 50 ばれる少なくとも1種の金属である。)を主成分とする

ゲット支持台3と、回転可能な円盤状基板支持台4とを 備え、ターゲット支持台3の所定位置に異なる種類の第 1のターゲット1と第2のターゲット1aとをそれぞれ 配置し、これらターゲットと対峙するように基板2,2 を基板支持台4に取り付け、ターゲット支持台3を固定 した状態で、基板支持台4を図1中矢印方向に回転させ ながら反応性スパッタリングを行うものである。なお、 図1では、基板及びターゲットは2個ずつ配置している が、基板は1個でもよく、ターゲットは少なくとも2種 の2個以上であれば特に制限されず、更に複数個設ける とともできる。

【0024】また、図2に示したように、基板支持台4 を固定した状態でターゲット1,1 a を配置したターゲ ット支持台3を図2中矢印方向に回転させながら反応性 スパッタリングを行うこともできる。更に、図示を省略 しているが、ターゲット支持台3及び基板支持台4を互 いに異なる方向に回転させながら反応性スパッタリング を行うこともできる。

【0025】更に、①交互に2種のターゲットを複数個 設けて、基板を回転運動又は並進運動させるととによ り、ターゲットと基板とを相対的に移動させながら反応 性スパッタリングを行う方法、②チャンバ内の一方に金 属ターゲット、他方に単結晶シリコンターゲットを各々 1個ずつ設けて、これらターゲット間で基板を往復運動 させながら反応性スパッタリングを行う方法、3223に 示したように、少なくとも2種のターゲット1…を各々 複数個設けて、例えばベルトコンベア等の移動機構5 上 に取り付けられた複数個の基板2を図3中矢印方向に連 続的に移動させながら反応性スパッタリングを行う方法 などを採用することもできる。

【0026】スパッタリング方法としては、直流(D C) 電源を用いたものでも、高周波(RF)電源を用い たものでもよく、またマグネトロンスパッタリング方式 であっても、コンベンショナル方式であってもよい。な お、成膜装置は通過型でも、枚葉型でも構わない。

【0027】成膜する際のスパッタリングガスの組成 は、アルゴン等の不活性ガスに酸素ガスや窒素ガス、各 種酸化窒素ガス、各種酸化炭素ガス等の炭素を含むガス を成膜される位相シフト膜が所望の組成を持つように、 適宜に添加することにより成膜することができる。この 場合、炭素を含むガスとしては、メタン等の各種炭化水 素ガス、一酸化炭素や二酸化炭素の酸化炭素ガス等があ るが、二酸化炭素は炭素源及び酸素源として使用できる と共に、反応性が低く安定なガスであることから特に好

【0028】とのようにして成膜される位相シフト膜 は、酸素、窒素、炭素及びフッ素から選ばれるいずれか 1種以上を含むMSi(但し、MはW、Mo、Ti、T a、Zr、Hf、Nb、V、Co、Cr及びNiから選 ものが好ましく、これらの中でもMoSiOC膜、MoSiONC膜、MoSiFONC膜が好ましい。

【0029】具体的には、MoSiOCを成膜する場合には、ターゲットとしてモリブデンと単結晶シリコンとの2種のターゲットを用い、スパッタガスとしてアルゴンガスと二酸化炭素ガスとの混合ガスを用いて反応性スパッタリングを行うことが好ましい。また、MoSiONC膜を成膜する場合には、ターゲットとしてモリブデンと単結晶シリコンとを用い、スパッタガスとしてアルゴンガスと二酸化炭素ガスと窒素ガスとの混合ガスを用10いて反応性スパッタリングを行うことが好ましい。

【0030】次に、本発明のフォトマスク用ブランクスを用いてフォトマスクを製造する場合は、図4(A)に示したように、上記のようにして基板11上に位相シフト膜12を形成した後、この位相シフト膜12の上にレジスト膜13を形成し、図4(B)に示したように、レジスト膜13をパターンニングし、更に、図4(C)に示したように、位相シフト膜12をドライエッチング又はウエットエッチングした後、図4(D)に示したように、レジスト膜13を剥離する方法などが採用し得る。この場合、レジスト膜の塗布、パターンニング(露光、現像)、ドライエッチング又はウエットエッチング、レジスト膜の除去は、公知の方法によって行うことができる。

[0031] 本発明の製造方法により得られるフォトマスクは、膜中のパーティクルや欠陥が極めて少なく、従ってバターン欠陥の発生を少なくすることができるものである。

#### [0032]

【実施例】以下、実施例及び比較例を示し、本発明を具 30 体的に説明するが、本発明は下記の実施例に制限される ものではない。

【0033】〔実施例1〕6"角の石英基板と、ターゲットとして単結晶シリコン1個と、モリブデンターゲット1個とを設けた図1に示したようなスパッタ装置を用いて、ArとCO、とN、とを流量比で7:4:4に混合したスパッタガスを流して、基板を回転させながらDCマグネトロンスパッタ法によりMoSiONC膜を膜厚150nmに成膜した。

[0034] 得られたMoSiONC膜の $0.3\mu m$ 以 40上の大きさのバーティクル数をレーザー散乱光で測定した。結果を表1に示す。

【0035】〔実施例2〕6"角の石英基板と、ターゲットとして単結晶シリコン1個と、MoSi,ターゲット1個とを設けた図1に示したようなスパッタ装置を用いて、ArとCO,とN,とを流量比で7:4:4に混合したスパッタガスを流して、基板を回転させながらDC

マグネトロンスパッタ法によりMoSiONC膜を膜厚 150nmに成膜した。

【0036】得られたMoSiONC膜の $0.3\mu$ m以上の大きさのパーティクル数をレーザー散乱光で測定した。結果を表1に示す。

【0037】〔比較例1〕ターゲットとしてMoSi,,,を1個設けたスパッタ装置を用いた以外は実施例1と同じ条件でMoSiONC膜を膜厚150nmに成膜

【0038】得られたMoSiONC膜の0.3μm以上の大きさのパーティクル数をレーザー散乱光で測定した。結果を表1に示す。

#### [0039]

#### 【表1】

	MoSiONC膜のパーティクル数
実施例1	61個
实施例2	103個
比较例1	2538個

#### [0040]

20

【発明の効果】本発明によれば、金属の単体、合金、金属化合物から選ばれる少なくとも1種のターゲットと、単結晶シリコンからなるターゲットを各々1個以上用いると共に、これらターゲットと基板とを相対的に移動させながら反応性スパッタリングを行うことによって、ターゲットからの発塵が著しく減少し、欠陥、パーティクルの発生が極めて少ない高品質なフォトマスク用ブランクス及びフォトマスクを得ることができる。

#### 【図面の簡単な説明】

【図1】本発明のスパッタ装置を示した概略側面図である

【図2】同別のスパッタ装置の概略側面図である。

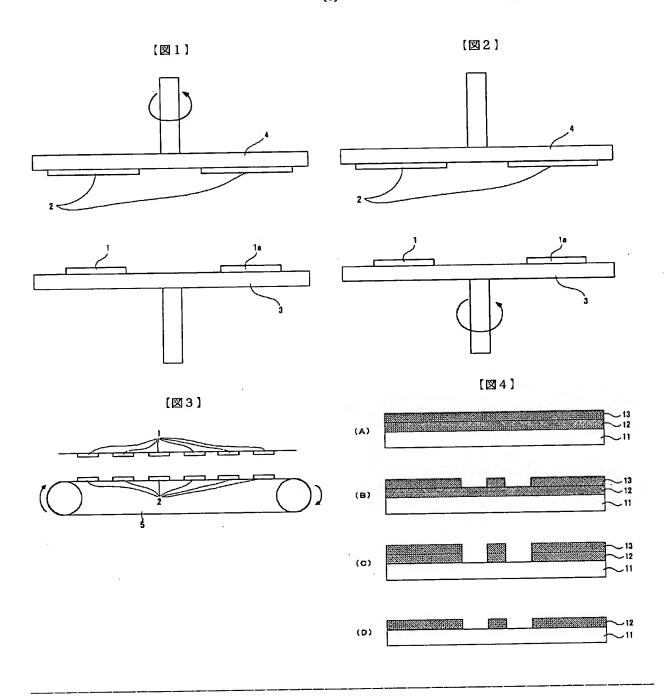
【図3】同更に別のスパッタ装置の概略側面図である。

【図4】フォトマスクの製造方法を示した説明図であ

り、(A)はレジスト膜を形成した状態、(B)はレジスト膜をパターニングした状態、(C)はドライエッチング又はウエットエッチングを行った状態、(D)はレジスト膜を除去した状態の概略断面図である。

#### 【符号の説明】

- 1 ターゲット
- 2 11 基板
- 3 ターゲット支持台
- 4 基板支持台
- 12 位相シフト膜
- 13 レジスト膜



## フロントページの続き

## (72)発明者 渡邉 政孝

新潟県中頸城郡頸城村大字西福島28-1 信越化学工業株式会社精密機能材料研究所 内

## (72)発明者 岡崎 智

新潟県中頸城郡頸城村大字西福島28-1 信越化学工業株式会社精密機能材料研究所 内

F ターム(参考) 2H095 BB03 BB31 BC08 4K029 AA08 BA52 BD00 BD01 BD04 CA06 DC03 DC05 DC39 EA05

#### \* NOTICES \*

JPO and INPIT are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

- 1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.\*\*\*\* shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

#### **CLAIMS**

### [Claim(s)]

[Claim 1] Have a target, this target, and the transparence substrate that is the candidate for membrane formation arranged in the location which counters in a chamber, and the sputtering gas containing reactant gas is supplied in this chamber. In the manufacture approach of BURANKUSU for photo masks which forms the phase shift film on a transparence substrate by performing reactive sputtering While arranging respectively at least one sort of targets chosen from a metalled simple substance, an alloy, and metallic compounds as the above-mentioned target, and one or more targets which consist of single crystal silicon The manufacture approach of BURANKUSU for photo masks characterized by performing reactive sputtering, moving this target and a substrate relatively.

[Claim 2] The manufacture approach of BURANKUSU for photo masks according to claim 1 using the metal target chosen from at least one W, Mo, Ti, Ta, Zr, Hf, Nb, V, Co, Cr, and nickel as the abovementioned target, and at least one single crystal silicon target.

[Claim 3] The manufacture approach of BURANKUSU for photo masks according to claim 1 using the target expressed with at least one MSi (however, M is at least one sort of metals chosen from W, Mo, Ti, Ta, Zr, Hf, Nb, V, Co, Cr, and nickel) as the above-mentioned target, and at least one single crystal silicon target.

[Claim 4] The manufacture approach of BURANKUSU for photo masks according to claim 3 which is the presentation with few amounts of silicon than the presentation with the above-mentioned MSi target stable to a presentation stable to stoichiometric, or stoichiometric.

[Claim 5] Claim 1 which uses as a principal component MSi (however, M is the same semantics as the above) in which the above-mentioned phase shift film contains any one or more sorts chosen from oxygen, nitrogen, carbon, and a fluorine thru/or the manufacture approach of BURANKUSU for photo masks of four given in any 1 term.

[Claim 6] The manufacture approach of the photo mask characterized by carrying out pattern formation of BURANKUSU for photo masks obtained by the approach of five claim 1 thru/or given in any 1 term by the lithography method.

### [Translation done.]

### \* NOTICES \*

JPO and INPIT are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

- 1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.\*\*\*\* shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

#### DETAILED DESCRIPTION

[Detailed Description of the Invention] [0001]

[Field of the Invention] When this invention is further explained in full detail about the manufacture approach of of the BURANKUSU for photo masks and the photo mask which are used for photolithography, it relates to the manufacture approach of BURANKUSU for photo masks used suitable for micro processing, such as high density semiconductor integrated circuits, such as LSI and VLSI, CCD (charge-coupled device), a color filter for LCD (liquid crystal display component), and the magnetic head, and the manufacture approach of a photo mask. [0002]

[Description of the Prior Art] Generally the photo mask which has wide range applications, such as micro processing, such as CCD (charge-coupled device) including semiconductor integrated circuits, such as IC and LSI, a color filter for LCD (liquid crystal display component), and the magnetic head, forms the light-shielding film which used chromium as the principal component by the predetermined pattern on translucency substrates, such as a quartz substrate. In recent years, detailed-ization of a circuit pattern progresses with the commercial-scene demand of high integration of a semiconductor integrated circuit etc., and it has corresponded by attaining short wavelength-ization of exposure wavelength to this.

[0003] However, while short wavelength-ization of exposure wavelength had improved resolution, reduction in the depth of focus was caused, the stability of a pattern imprint process fell, and it had the problem of having a bad influence on the yield of a product.

[0004] To such a problem, in order to perform micro processing more, the method of processing a detailed configuration with sufficient control is proposed using interference of the light called the phase shift film. For example, what is used independently (JP,4-136854,A), the thing (Japanese Patent Publication No. No. 59296 [ 62 to ] official report) to use combining a light-shielding film and the phase shift film are proposed, using the chromium film with which oxygen was added, and molybdenum silicide as phase shift film.

[0005] Moreover, what is called the halftone mold phase shift mask which prepared the layer (phase shift film) to which light changes the phase of light with through and the transparency section slightly to the part shaded as one of the phase shift masks is proposed.

[0006] What has the phase shift film which consists of molybdenum silicide oxide (MoSiO), a molybdenum silicide oxidation nitride (MoSiON), etc., for example as this halftone mold phase shift mask is proposed (JP,7-140635,A).

[0007] When manufacturing not only a halftone mold phase shift mask such but a photo mask, BURANKUSU for photo masks which formed the thin film on the quartz substrate by sputtering using a target is created first. For example, in case BURANKUSU for photo masks which consists of molybdenum silicide oxide is manufactured, the thin film (phase shift film) of molybdenum silicide oxide is formed on a quartz substrate by performing reactive sputtering, supplying the mixed gas of argon gas and oxygen gas in the chamber on which the quartz substrate was put using the target of molybdenum silicide.

[0008] In this case, although the target of molybdenum silicide is used also as a sputtering target not only when manufacturing BURANKUSU for photo masks as mentioned above, but in the case of producing semiconductor integrated circuits, such as IC and LSI, the target of such molybdenum silicide heat-treats molybdenum silicide and silicon, after making it combine, is ground and is manufactured by

carrying out press forming of this further.

[0009] However, if membranes are formed using the metal silicide target which consists of a sintered compact which made a metal and silicon powder sinter, raising dust will increase, and for this reason, there is a problem that dust etc. will adhere on a substrate or a thin film during membrane formation, and particle and a defect will arise. Since Si particle increases when Si is especially made [ more ] in a metal silicide target than stoichiometry, there is a problem of further becoming easy to carry out raising dust. [0010] This invention was made in view of the above-mentioned trouble, and aims at offering the manufacture approach of BURANKUSU for photo masks that generating of particle or a defect can obtain few remarkable BURANKUSU for photo masks and photo masks, and the manufacture approach of a photo mask.

[0011]

[The means for solving a technical problem and the gestalt of implementation of invention] In order that this invention person may attain the above-mentioned purpose, as a result of repeating examination wholeheartedly, a target, Have this target and the transparence substrate which is the candidate for membrane formation arranged in the location which counters in a chamber, and the sputtering gas containing reactant gas is supplied in this chamber. In the manufacture approach of BURANKUSU for photo masks which forms the phase shift film on a transparence substrate by performing reactive sputtering While arranging respectively at least one sort of targets chosen from a metaled simple substance, an alloy, and metallic compounds as the above-mentioned target, and one or more targets which consist of single crystal silicon By performing reactive sputtering, moving these targets and a substrate relatively The raising dust from the target itself can be lessened extremely, and it came to make a header and this invention for quality BURANKUSU for photo masks and the quality photo mask of a defect and particle with it being obtained in the phase shift film. [ little / generating is remarkable and ] [0012] That is, this invention offers following BURANKUSU for photo masks, and the manufacture approach of a photo mask.

Claim 1: Have a target, this target, and the transparence substrate that is the candidate for membrane formation arranged in the location which counters in a chamber, and the sputtering gas containing reactant gas is supplied in this chamber. In the manufacture approach of BURANKUSU for photo masks which forms the phase shift film on a transparence substrate by performing reactive sputtering While arranging respectively at least one sort of targets chosen from a metalled simple substance, an alloy, and metallic compounds as the above-mentioned target, and one or more targets which consist of single crystal silicon The manufacture approach of BURANKUSU for photo masks characterized by performing reactive sputtering, moving this target and a substrate relatively.

Claim 2: The manufacture approach of BURANKUSU for photo masks according to claim 1 using the metal target chosen from at least one W, Mo, Ti, Ta, Zr, Hf, Nb, V, Co, Cr, and nickel as the abovementioned target, and at least one single crystal silicon target.

Claim 3: The manufacture approach of BURANKUSU for photo masks according to claim 1 using the target expressed with at least one MSi (however, M is at least one sort of metals chosen from W, Mo, Ti, Ta, Zr, Hf, Nb, V, Co, Cr, and nickel) as the above-mentioned target, and at least one single crystal silicon target.

Claim 4: The manufacture approach of BURANKUSU for photo masks according to claim 3 which is the presentation with few amounts of silicon than the presentation with the above-mentioned MSi target stable to a presentation stable to stoichiometric, or stoichiometric.

Claim 5: Claim 1 which uses as a principal component MSi (however, M is the same semantics as the above) in which the above-mentioned phase shift film contains any one or more sorts chosen from oxygen, nitrogen, carbon, and a fluorine thru/or the manufacture approach of BURANKUSU for photo masks of four given in any 1 term.

Claim 6: The manufacture approach of the photo mask characterized by carrying out pattern formation of BURANKUSU for photo masks obtained by the approach of five claim 1 thru/or given in any 1 term by the lithography method.

[0013] In the approach of manufacturing BURANKUSU for photo masks, and a photo mask by the reactant spatter according to this invention While using respectively at least one sort of targets chosen from a metaled simple substance, an alloy, and metallic compounds, and one or more targets which consist of single crystal silicon By performing reactive sputtering, moving these targets and a substrate relatively The raising dust from a target can be decreased compared with the case where the target of conventional metal silicide, especially a target with more Si than stoichiometry are used. This raising

dust adheres on a substrate or a thin film, and generating of a defect and particle is remarkable and few therefore, few quality BURANKUSU for photo masks and photo masks of a pattern defect are obtained, and it can respond to detailed-izing of the further semiconductor integrated circuit, and high integration enough.

[0014] Hereafter, it explains in more detail about this invention. The manufacture approach of BURANKUSU for photo masks of this invention Have a target, this target, and the transparence substrate that is the candidate for membrane formation arranged in the location which counters in a chamber, and the sputtering gas containing reactant gas is supplied in this chamber. In the manufacture approach of BURANKUSU for photo masks which forms the phase shift film on a transparence substrate by performing reactive sputtering While arranging respectively at least one sort of targets chosen from a metaled simple substance, an alloy, and metallic compounds as the above-mentioned target, and one or more targets which consist of single crystal silicon, reactive sputtering is performed moving these targets and a substrate relatively.

[0015] As a simple substance of the above-mentioned metal, the simple substance of the metal chosen from W, Mo, Ti, Ta, Zr, Hf, Nb, V, Co, Cr, and nickel is mentioned. Such a target is rolled out at a room temperature, is cut in a desired form and obtained. In addition, a refractory material like Hf, W, and Mo can also be obtained by rolling out at an elevated temperature.

[0016] Metallic compounds with the alloy which contains at least one sort chosen from W, Mo, Ti, Ta, Zr, Hf, Nb, V, Co, Cr, and nickel as metallic compounds or an alloy, these metals, oxygen and nitrogen, carbon, a fluorine, silicon, etc. are mentioned.

[0017] Moreover, the one of single crystal silicon where the resistivity is lower is desirable from there being little abnormality discharge, and, as for especially resistivity, it is desirable that it is below 0.05-ohmem below 0.1-ohmem.

[0018] Furthermore, as a target, the target expressed with at least one MSi (however, M is at least one sort of metals chosen from W, Mo, Ti, Ta, Zr, Hf, Nb, V, Co, Cr, and nickel.) and at least one single crystal silicon target can be used. In this case, it is more desirable than the presentation with a MSi target stable to a presentation stable to stoichiometric, or stoichiometric that the amount of silicon is little presentation. For example, when M is Mo, MoSi2 target which is stoichiometry, and a single crystal silicon target can be used. A target with less [ substantially ] raising dust containing many Si than stoichiometry is obtained without using MoSi2.3 target which contains many Si from stoichiometry with much raising dust by this.

[0019] As a target, although the target of disc-like, square tabular, rectangular plate-like, and the various configurations of cylindrical \*\* can be used, for example, a disc-like target is especially desirable. In addition, the diameter of a disc-like target is 50mm - about 400mm, and thickness is usually 3mm - about 20mm.

[0020] In addition, especially as a substrate used for membrane formation, it is not restricted, for example, a transparent quartz substrate, alumino silicate glass, a calcium fluoride, and magnesium fluoride are desirable.

[0021] The manufacture approach of this invention performs one or more reactive sputtering, moving these targets and a substrate relatively, using respectively at least one sort of targets chosen from a metaled simple substance, an alloy, and metallic compounds, and the target which consists of single crystal silicon.

[0022] In this invention, moving a target and a substrate relatively says moving a target to a substrate, and moving a substrate to a target, or moving both a target and a substrate, and making it move by a certain approach so that it may become the location where a substrate location differs from a target location in short.

[0023] Specifically, reactive sputtering can be performed using a sputtering system as shown in drawing 1. The sputtering system of this drawing 1 is equipped with the pivotable disc-like target susceptor 3 and the pivotable disc-like substrate susceptor 4, arranges the 1st target 1 of a class and 2nd target 1a which are different in the predetermined location of the target susceptor 3, respectively, it attaches substrates 2 and 2 in the substrate susceptor 4 so that face to face may be stood against these targets, and where the target susceptor 3 is fixed, it performs reactive sputtering, rotating the substrate susceptor 4 in the drawing 1 Nakaya mark direction. In addition, in drawing 1, although it arranges a substrate and two targets at a time, the number of substrates one, and especially if a target is at least two sorts of two or more pieces, it will not be restricted, but can also be prepared further. [ two or more ] [0024] Moreover, reactive sputtering can also be performed, rotating the target susceptor 3 which has

arranged Targets 1 and 1a where the substrate susceptor 4 is fixed in the <u>drawing 2</u> Nakaya mark direction, as shown in <u>drawing 2</u>. Furthermore, although illustration is omitted, reactive sputtering can also be performed, rotating the target susceptor 3 and the substrate susceptor 4 in the mutually different direction.

[0025] Two or more two sorts of targets are prepared alternately with \*\*. A substrate furthermore, rotation or by carrying out translational motion How to perform reactive sputtering while moving a target and a substrate relatively, \*\* As shown in the approach and \*\* drawing 3 which perform reactive sputtering while preparing a metal target in one side in a chamber, preparing one single crystal silicon target at a time in another side respectively and making a substrate reciprocate among these targets The approach of performing reactive sputtering etc. is also employable, moving continuously two or more substrates 2 which prepared respectively two or more at least 2 sorts of target 1 --, for example, were attached on the migration devices 5, such as a band conveyor, in the drawing 3 Nakaya mark direction. [0026] What used the RF (RF) power source is sufficient also as the thing using the direct-current (DC) power source as the sputtering approach, it may be a magnetron sputtering method, or you may be conventional auction. In addition, a passage mold or a sheet mold is also available for membrane formation equipment.

[0027] The presentation of the sputtering gas at the time of forming membranes can be formed by adding suitably so that the phase shift film which has gas which contains carbon, such as oxygen gas, nitrogen gas, various nitrogen oxide gas, and various carbon monoxide gas, in inert gas, such as an argon, formed may have a desired presentation. In this case, as gas containing carbon, although there are various hydrocarbon gas, such as methane, carbon monoxide gas of a carbon monoxide or a carbon dioxide, etc., it is desirable [a carbon dioxide / reactivity] especially from being low stable gas while being able to use a carbon dioxide as a carbon source and a source of oxygen.

[0028] Thus, as for the phase shift film formed, what uses as a principal component MSi (however, M is at least one sort of metals chosen from W, Mo, Ti, Ta, Zr, Hf, Nb, V, Co, Cr, and nickel.) containing any one or more sorts chosen from oxygen, nitrogen, carbon, and a fluorine is desirable, and the MoSiOC film, the MoSiONC film, and its MoSiFONC film are desirable also in these.

[0029] When forming MoSiOC, specifically, it is desirable to perform reactive sputtering, using the mixed gas of argon gas and the choke damp as sputtering gas, using two sorts of targets of molybdenum and single crystal silicon as a target. Moreover, when forming the MoSiONC film, it is desirable to perform reactive sputtering, using the mixed gas of argon gas, the choke damp, and nitrogen gas as sputtering gas, using molybdenum and single crystal silicon as a target.

[0030] Next, when manufacturing a photo mask using BURANKUSU for photo masks of this invention As shown in drawing 4 (A), after forming the phase shift film 12 on a substrate 11 as mentioned above, as the resist film 13 is formed on this phase shift film 12 and it was shown in drawing 4 (B) Pattern NINGU of the resist film 13 is carried out, and further, as shown in drawing 4 (C), dry etching or after carrying out wet etching, as shown in drawing 4 (D), the approach of exfoliating the resist film 13 etc. can adopt the phase shift film 12. In this case, removal of spreading of the resist film, pattern NINGU (exposure, development), dry etching or wet etching, and the resist film can be performed by the well-known approach.

[0031] The photo mask obtained by the manufacture approach of this invention has very few the particle and the defects in the film, therefore generating of a pattern defect can be lessened.

[0032]

[Example] Although an example and the example of a comparison are shown and this invention is explained concretely hereafter, this invention is not restricted to the following example.

[0033] [Example 1] The sputtering gas which mixed Ar, and CO2 and N2 with the quartz substrate of 6" angle to 7:4:4 by flow rate using the sputtering system as indicated to be one single crystal silicon to drawing 1 which prepared one molybdenum target as a target was passed, and the MoSiONC film was formed to 150nm of thickness by the DC magnetron sputtering method, rotating a substrate.

[0034] The number of particle with a magnitude [ of the obtained MoSiONC film ] of 0.3 micrometers or more was measured by the laser scattered light. A result is shown in Table 1.

[0035] [Example 2] The sputtering gas which mixed Ar, and CO2 and N2 with the quartz substrate of 6" angle to 7:4:4 by flow rate using the sputtering system as indicated to be one single crystal silicon to drawing 1 which prepared one MoSi2 target as a target was passed, and the MoSiONC film was formed to 150nm of thickness by the DC magnetron sputtering method, rotating a substrate.

[0036] The number of particle with a magnitude [ of the obtained MoSiONC film ] of 0.3 micrometers

or more was measured by the laser scattered light. A result is shown in Table 1.

[0037] [Example 1 of a comparison] The MoSiONC film was formed to 150nm of thickness on the same conditions as an example 1 except having used the sputtering system which formed one MoSi2.3 as a target.

[0038] The number of particle with a magnitude [ of the obtained MoSiONC film ] of 0.3 micrometers or more was measured by the laser scattered light. A result is shown in Table 1.

[Table 1]

1 4010 1		
	MoSiONC膜のパーティクル数	
実施例1	61個	
実施例2	103個	
比較例1	2538個	

## [0040]

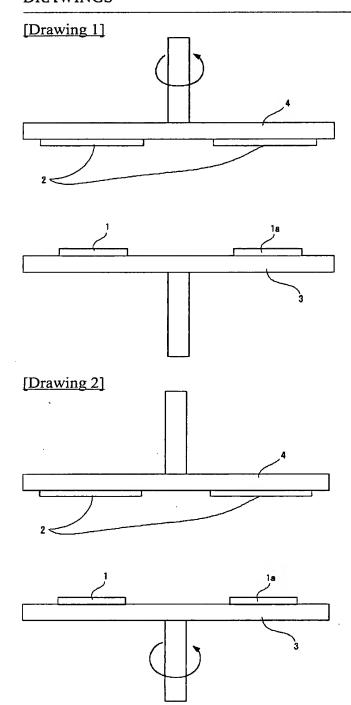
[Effect of the Invention] While using respectively at least one sort of targets chosen from a metaled simple substance, an alloy, and metallic compounds, and one or more targets which consist of single crystal silicon according to this invention, moving these targets and a substrate relatively, by performing reactive sputtering, the raising dust from a target can decrease remarkably and quality BURANKUSU for photo masks and the quality photo mask with very little generating of a defect and particle can be obtained.

[Translation done.]

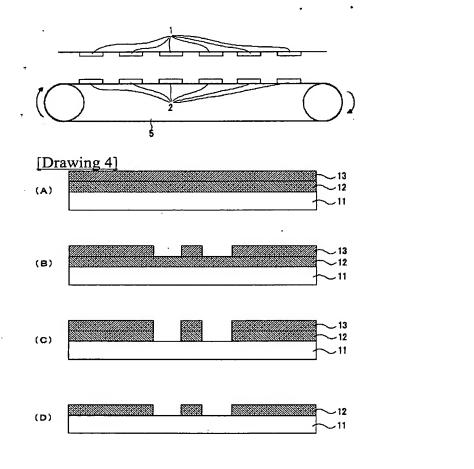
## \* NOTICES \*

- JPO and INPIT are not responsible for any damages caused by the use of this translation.
- 1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
  - 2.\*\*\* shows the word which can not be translated.
  - 3.In the drawings, any words are not translated.

## **DRAWINGS**



## [Drawing 3]



[Translation done.]